

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 39 15 804 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 39 15 804.7
㉔ Anmeldetag: 13. 5. 89
㉕ Offenlegungstag: 15. 11. 90

㉖ Int. Cl. 5:
C 07 D 239/34

C 07 C 69/92
C 07 C 43/21
C 07 C 43/184
C 07 D 239/26
C 07 D 239/38
C 07 D 213/30
C 07 D 247/00
C 07 D 285/12
G 09 F 9/35
C 09 K 19/06
C 07 D 405/12

DE 39 15 804 A 1

㉗ // (C07D 405/12,247:00,213:30,303:48,317:32)(C07D 417/12,285:12,303:48,317:32)

㉘ Anmelder:

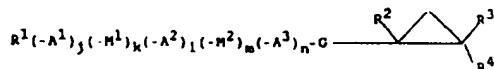
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉙ Erfinder:

Meijere, Armin de, Prof. Dr., 2105 Seevetal, DE;
Dübal, Hans-Rolf, Dr., 6240 Königstein, DE; Escher,
Claus, Dr., 6109 Mühlthal, DE; Harada, Takamara, 6000
Frankfurt, DE; Hemmerling, Wolfgang, Dr., 6231
Sulzbach, DE; Illian, Gerhard, Dr., 6000 Frankfurt,
DE; Müller, Ingrid, Dr., 6238 Hofheim, DE; Murakami,
Mikio, Kakegawa, Shizuoka, JP; Ohlendorf, Dieter,
Dr., 6237 Liederbach, DE; Wingen, Rainer, Dr., 6234
Hattersheim, DE

㉚ Cyclopropylalkyl- oder -alkenylverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

Die neuen Cyclopropylalkyl- oder alkenyl-Verbindungen haben die allgemeine Formel



Dabei bedeuten die Symbole A¹, A², A³ unsubstituierte und insbesondere substituierte (mit Halogenen bzw. CN) aromatische oder heteroaromatische Molekülbausteine wie 1,4-Phenylen oder Pyrimidin-2,5-diyl, die über eine Einfachbindung oder über funktionelle Gruppen M¹, M² wie CO-O oder CH₂-O verknüpft sind; H und m sind Null oder 1; j, l, n sind Null, 1 oder 2. Die Reste R², R³, R⁴ sind H oder Alkyl/Alkenyl, R¹ ist Alkyl/Alkenyl oder einer der von der LC-Chemie her bekannten Substituenten wie ein α-Halogen-alkansäurerest. G bedeutet Alkylen oder Alkenylen.

DE 39 15 804 A 1

Beschreibung

Die ungewöhnliche Kombination von anisotropem und fluidem Verhalten der Flüssigkristalle hat zu ihrer Verwendung in einer Vielzahl von elektro-optischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen geführt. Dabei können ihre elektrischen, magnetischen, elastischen und/oder thermischen Eigenschaften zu Orientierungsänderungen benutzt werden. Optische Effekte lassen sich dann beispielsweise mit Hilfe der Doppelbrechung, der Einlagerung dichroitisch absorbierender Farbstoffmoleküle ("guest-host mode") oder der Lichtstreuung erzielen.

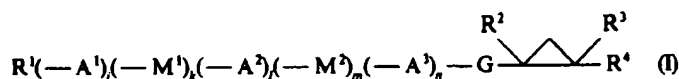
Zur Erfüllung der ständig steigenden Praxisanforderungen auf den verschiedenen Anwendungsgebieten besteht laufend ein Bedarf an neuen verbesserten Flüssigkristall ("liquid crystal")-Mischungen und somit auch an einer Vielzahl mesogener Verbindungen unterschiedlichster Struktur. Dies gilt sowohl für die Gebiete, bei denen nematische LC-Phasen (z. B. TN = "twisted nematic", STN = "supertwisted nematic", SBE = "supertwisted birefringence effect", ECB = "electrically controlled birefringence") verwendet werden, als auch für solche mit smektischen LC-Phasen (z. B. ferroelektrische, elektrokline).

Viele der für LC-Mischungen geeigneten Verbindungen lassen sich durch ein Aufbauprinzip (Bauschema) beschreiben [siehe z. B. J. Am. Chem. Soc. 108, 4736 (1986), Struktur I; Science 231, 350 (1986), Fig. 1 A; J. Am. Chem. Soc. 108, 5210 (1986), Fig. 3] bei dem Kerne aus cyclischen Verbindungen — Aromaten, Heteroaromaten, aber auch gesättigte Ringsysteme — mit geradkettigen oder in der Kette durch kleine Gruppen (z. B. Methyl, Chlor) substituierten und somit verzweigten Alkylseitenketten verknüpft sind.

In der EP-A 02 44 129 werden 2,2-Dimethylcyclopropan-Derivate beschrieben, die optisch-aktiv sind und über eine —CO—O—CH₂—, —O—CO— oder —CH₂—Brücke (am rechten Ende des jeweiligen Brückengliedes befindet sich der Cyclopropylring) mit einem der bekannten mesogenen Reste verbunden sind. Diese Verbindungen sollen als Komponenten für ferroelektrische LC-Mischungen (spontane Polarisation bis zu 11 nC/cm²) geeignet sein.

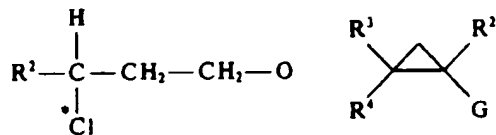
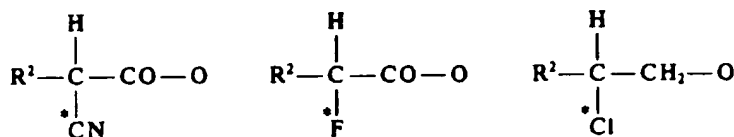
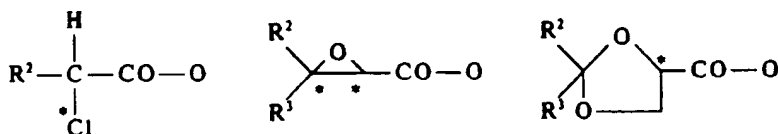
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue mesogene Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die mit vielen anderen Komponenten zu unterschiedlichsten LC-Mischungen kombiniert werden können. Die nachstehend definierten Verbindungen lösen diese Aufgabe:

Flüssigkristalline Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der bedeuten:

R¹ geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht-benachbarte —CH₂—Gruppen durch —O—, —S—, —CO—, —CO—O—, —O—CO— oder —O—CO—O— ersetzt sein können und wobei auch H durch F ersetzt sein kann, oder einer der nachfolgenden Reste



A¹, A², A³ gleich oder verschieden unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 Halogenatomen substituiertes 1,4-Phenyl, unsubstituiertes oder in 1 oder 4 Stellung mit CN substituiertes 1,4-Cyclohexyl, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl

M¹, M² gleich oder verschieden CO—O, O—CO, CO—S, S—CO, CH₂—O, O—CH₂, C≡C, CH₂—CH₂ oder eine Einfachbindung

G geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, bei

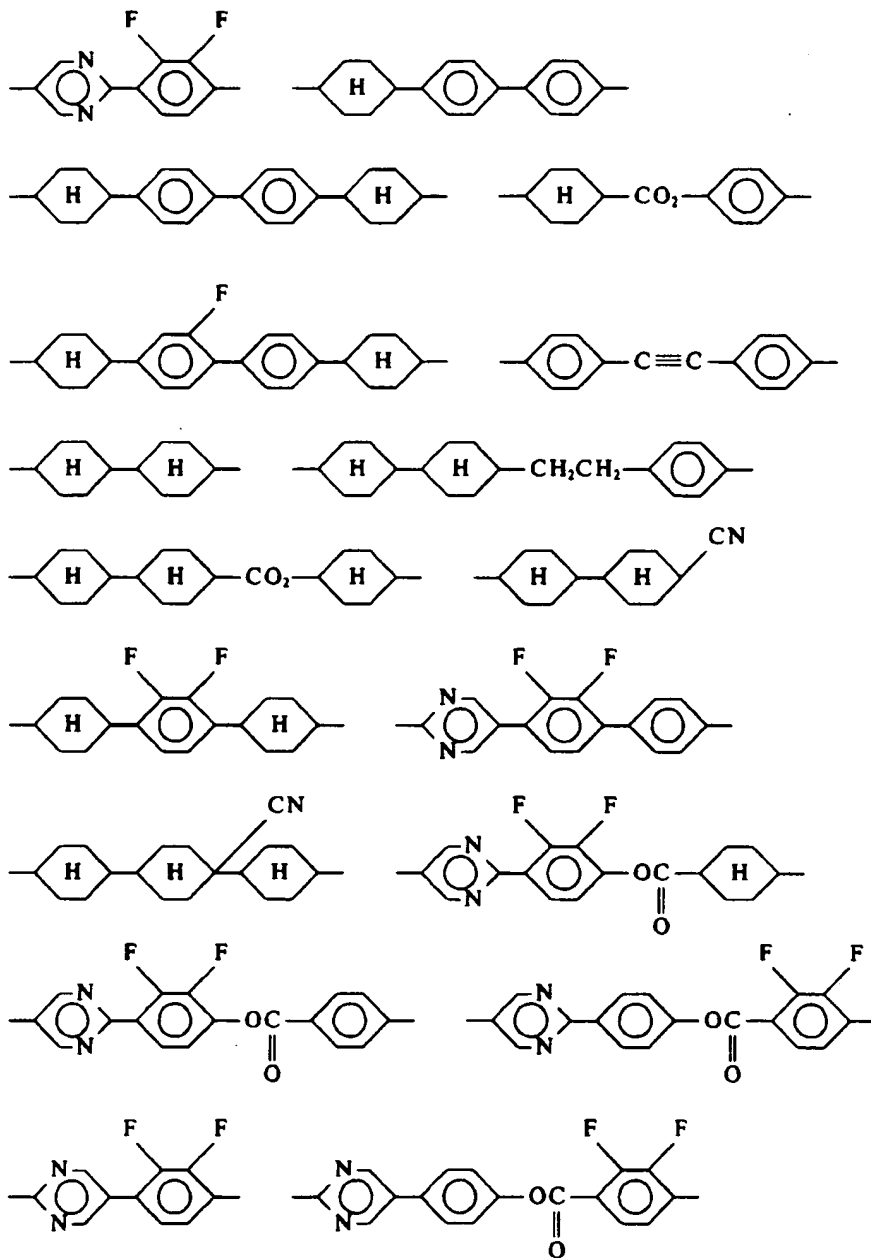
dem auch eine oder zwei nicht-benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{S}-$ ersetzt sein können

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, bei dem auch eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein kann

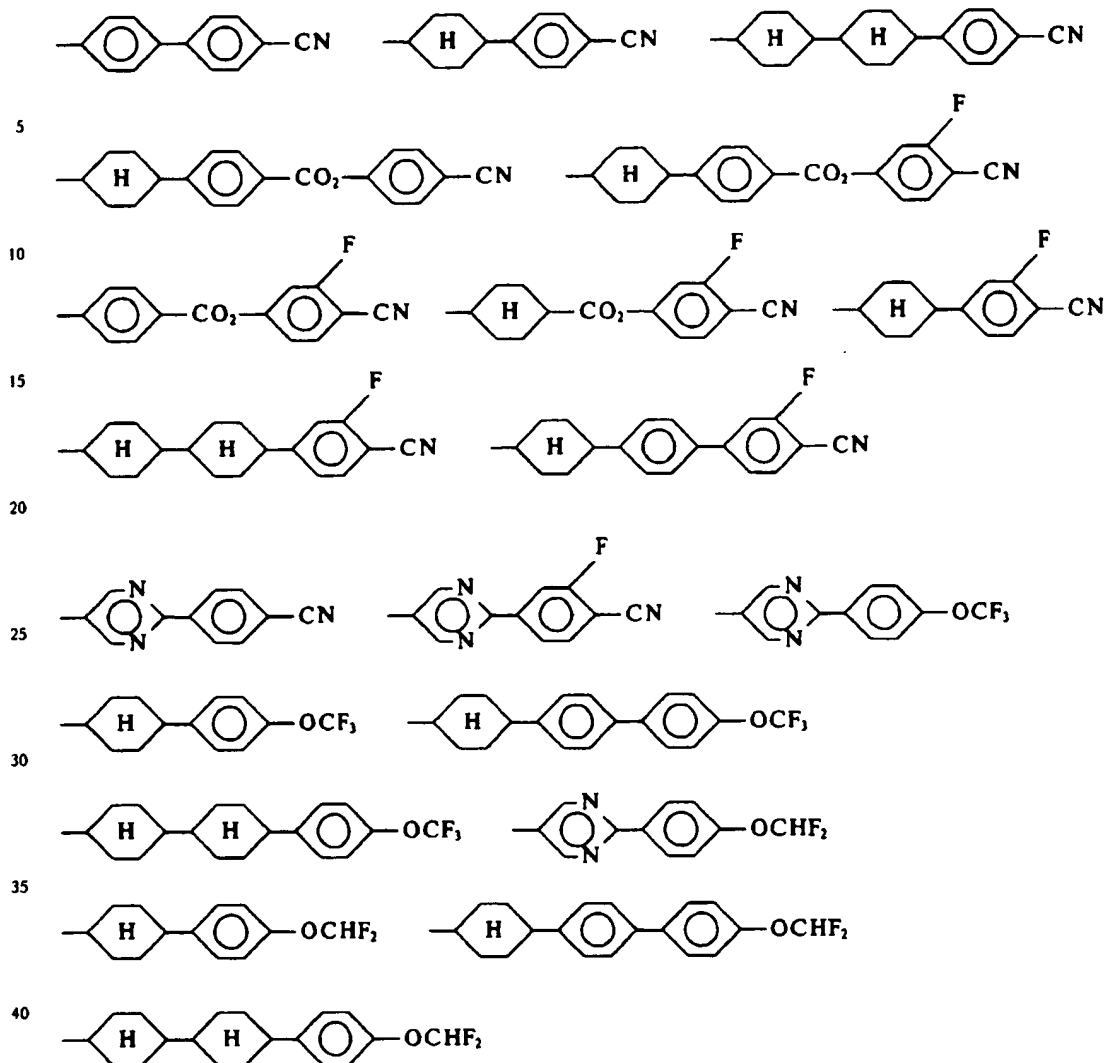
k, m Null oder 1

j, l, n Null, 1 oder 2

Bevorzugt sind solche Verbindungen, bei denen in der allgemeinen Formel (I) die Gruppierung $(-\text{A}^1)_j(-\text{M}^1)_k(-\text{A}^2)_l(-\text{M}^2)_m(-\text{A}^3)_n$ bedeutet:



Weiterhin sind besonders bevorzugt Verbindungen, bei denen in der allgemeinen Formel (I) die Gruppierung $\text{R}^1(-\text{A}^1)_j(-\text{M}^1)_k(-\text{A}^2)_l(-\text{M}^2)_m(-\text{A}^3)_n$ bedeutet:



45 Besonders bevorzugt werden auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I), bei denen A¹, A² und A³ gleich oder verschieden unsubstituiertes 1,4-Phenylen, mit 1 oder 2 Fluoratomen substituiertes 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl bedeuten.

Die neuen Cyclopropylalkyl- oder -alkenylverbindungen sind chemisch, photochemisch und thermisch stabil und verfügen über eine gute Mischungskompatibilität. Im Vergleich zu den entsprechenden n-Alkyl-Homologen weisen diese Verbindungen oftmals einen niedrigen Schmelzpunkt auf und führen in LC-Mischungen häufig zu niedrigeren Schmelzpunkten.

Eine weitere Lösung der gestellten Aufgabe ist eine Flüssigkristall-Mischung mit einem Gehalt an mindestens einer flüssigkristallinen Verbindung, der allgemeinen Formel (I).

Die Flüssigkristall-Mischungen bestehen aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer der erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit nematischen, cholesterischen und/oder geneigt-smektischen Phasen, dazu gehören beispielsweise Schiffsche Basen, Biphenyle, Terphenyle, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Pyrimidine, Zimtsäureester, Cholesterinester, verschieden überbrückte, terminal-polare mehrkernige Ester von p-Alkylbenzoesäuren. Im allgemeinen liegen die im Handel erhältlichen Flüssigkristall-Mischungen bereits vor der Zugabe der erfindungsgemäßen Verbindung(en) als Gemische verschiedenster Komponenten vor, von denen mindestens eine mesogen ist, d. h. als Verbindung, in derivatisierter Form oder im Gemisch mit bestimmten Cokomponenten eine Flüssigkristall-Phase zeigt [= mindestens eine enantiotrope (Klärtemperatur > Schmelztemperatur) oder monotrope (Klärtemperatur < Schmelztemperatur) Mesophasenbildung erwarten läßt].

Von der oder den erfindungsgemäßen Verbindung(en) enthalten die Flüssigkristall-Mischungen im allgemeinen 0,01 bis 70 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 50 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach an sich bekannten Standardreaktionen aus mesogenen monofunktionell-reaktionsfähigen Grundkörpern durch Verknüpfung mit ebenfalls monofunktionell-reaktionsfähigen Cyclopropylalkyl-Verbindungen hergestellt werden, wobei die Synthese beider Komponenten als be-

kannt vorausgesetzt werden kann.

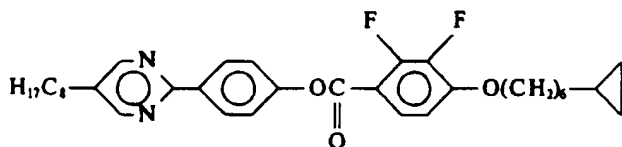
So können beispielsweise mesogene Hydroxy- oder Mercapto-Verbindungen mit Cyclopropyl-alkanolen in Anwesenheit von Triphenylphosphin/Azodicarbonsäurediester (Mitsunobu-Reaktion, z. B. in J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975, 461) verknüpft werden. Es können auch die separat oder intermediär erzeugten Alkali- oder Erdalkalisalze dieser mesogenen Hydroxy- oder Mercapto-Verbindungen mit Halogen-, Toluolsulfonyloxy- oder Methylsulfonyloxy-cyclopropylalkyl-Verbindungen umgesetzt werden (Williamson-Reaktion, z. B. in Patai, The Chemistry of the Ether Linkage, Interscience Publishers, New York 1967, S. 446—468).

Es können aber auch mesogene Carbonsäuren mit Cyclopropylalkanolen unter Kondensationsbedingungen (z. B. in March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., Mc. Graw-Hill Kogakuska Ltd., Tokyo 1977, S. 363—365) umgesetzt werden. In gleicher Weise ist dies auch mit mesogenen Hydroxy- oder Mercapto-Verbindungen und Cyclopropyl-alkansäuren möglich.

Die zur Verknüpfung erforderlichen Cyclopropylalkyl-Verbindungen werden nach Standardmethoden hergestellt, es wird dazu auf die vorstehend erwähnten Veröffentlichungen (US-A) von Henrick et al. verwiesen.

Weiterhin können Cyclopropylverbindungen durch die Simmons-Smith-Reaktion (siehe z. B. in March Advanced Organic Chemistry S. 793—794) aus den entsprechenden Olefinen hergestellt werden.

Beispiel 1



4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure-[4-(5-octylpyrimidin-2-yl)phenyl]ester

Herstellung von 4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure

Zu einer Lösung von 8,5 g Difluorphenol in 100 ml DMF werden 3,9 g NaH (60% in Öl) und 20 g 6-Cyclopropylhexanol gegeben. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird die Lösung auf Eis gegossen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Abdestillieren des Lösungsmittels werden 16,5 g 6-Cyclopropylhexyloxy-2,3-difluor-benzol als farbloses Öl erhalten.

Zu einer Lösung von 11,7 g 6-Cyclopropylhexyloxy-2,3-difluor-benzol in 70 ml THF werden bei -60°C 30 ml Butyllithium (1,6 m in Hexan) getropft. Nach 5 h bei -60°C wird CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung wird auf RT erwärmt, das Lösungsmittel abdestilliert, mit 400 ml H_2O versetzt und mit Essigsäure auf pH 3 angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt. Erhalten werden 12,3 g 4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure. Schmp. $100-108^\circ\text{C}$

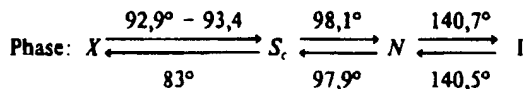
Analog werden erhalten:

4-(4-Cyclopropylbutyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure

4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure

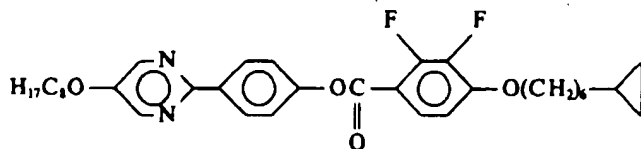
Zu einer Lösung von 0,84 g Dicyclohexylcarbodiimid 50 mg Dimethylaminopyridin und 1,15 g 4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)phenol in 50 ml Methylchlorid werden 1,2 g 4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird der Niederschlag (Dicyclohexylharnstoff) abgesaugt. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und chromatographiert (SiO_2 , CH_2Cl_2).

Nach Umkristallisation aus Hexan erhält man 1,1 g 4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure-[4-(5-octyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester.

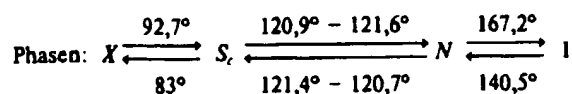


Analog werden erhalten:

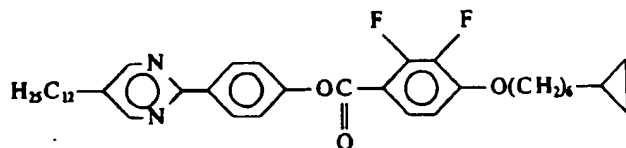
Beispiel 2



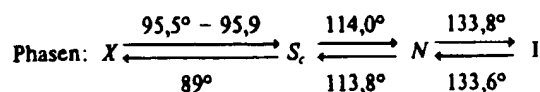
4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure-[4-(5-octyloxy-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



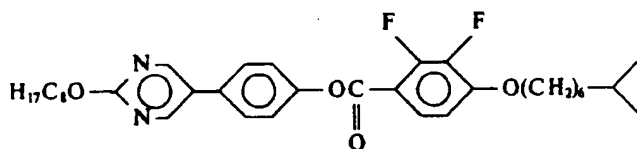
Beispiel 3



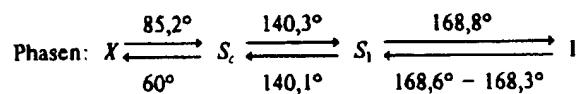
4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure-[4-(5-dodecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



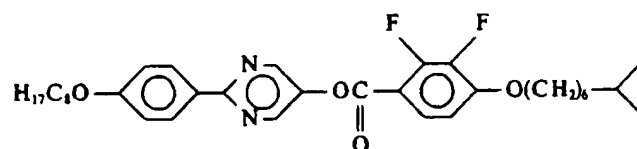
Beispiel 4



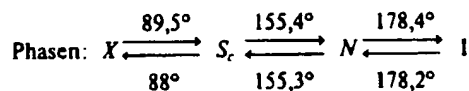
4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(2-octyloxy-pyrimidin-5-yl)phenyl]ester



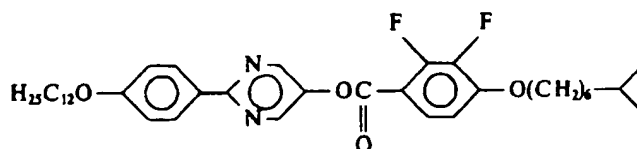
Beispiel 5



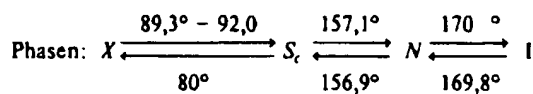
4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[2-(4-octyloxyphenyl)-pyrimidin-5-yl]ester



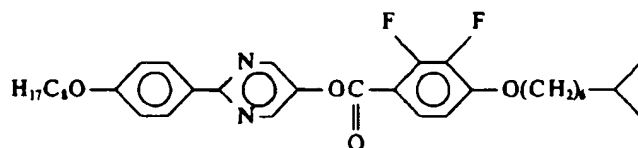
Beispiel 6



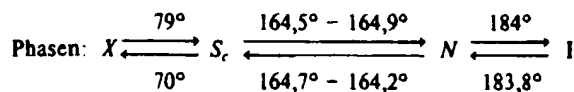
4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[2-(4-dodecyloxyphenyl)-pyrimidin-5-yl]ester



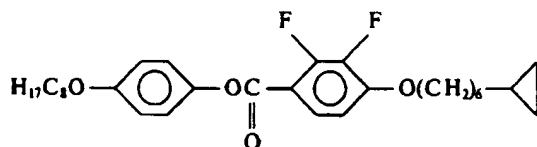
Beispiel 7



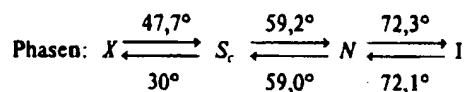
4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[2-(4-octyloxyphenyl)-pyrimidin-5-yl]ester



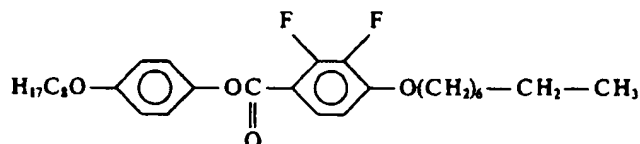
Beispiel 8



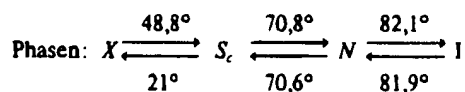
4-(6-Cyclopropylhexyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure-(4-octyloxy)phenylester



Vergleichsbeispiel



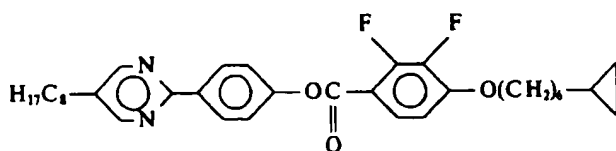
4-Octyloxy-2,3-difluor-benzoesäure-(4-octyloxy)phenylester



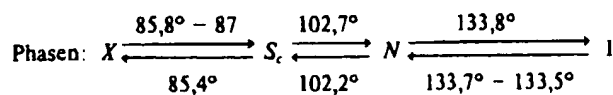
Der Vergleich der erfindungsgemäßen Substanz aus Beispiel 8 zu der genannten Verbindung zeigt daß die erfindungsgemäße Verbindung einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt.

Der Ersatz der Ethylgruppe durch einen Cyclopropylrest bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um ca. 1 Grad.

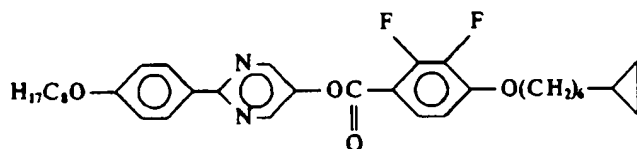
Beispiel 9



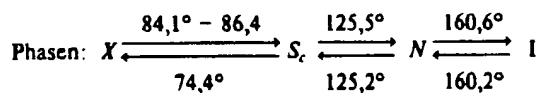
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-octyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



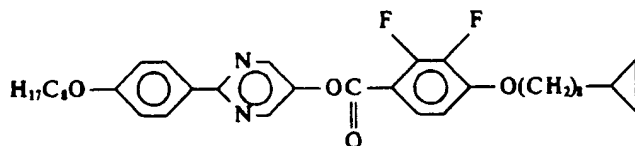
Beispiel 10



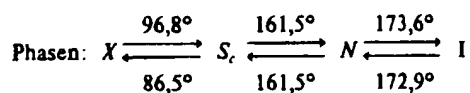
4-(6-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-octyloxy-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



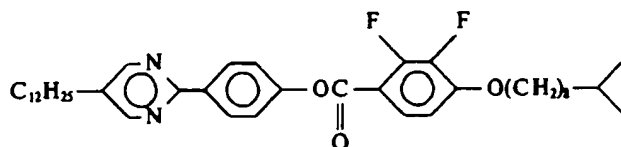
Beispiel 11



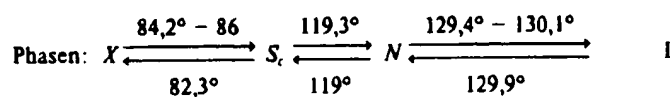
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-octyloxyphenyl)pyrimidin-5-yl]ester



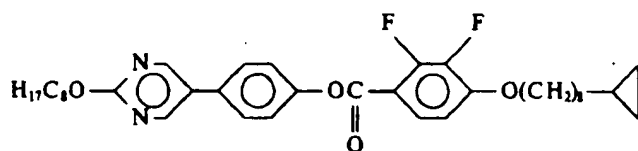
Beispiel 12



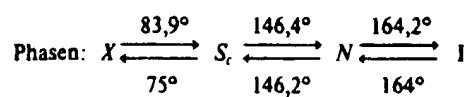
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-dodecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



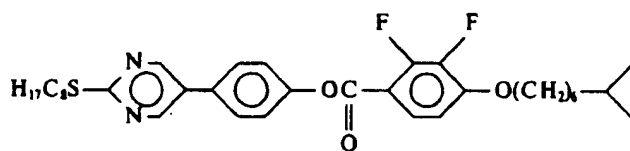
Beispiel 13



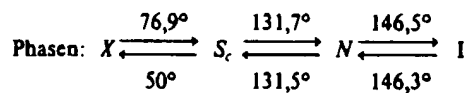
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(2-octyloxy-pyrimidin-5-yl)phenyl]ester



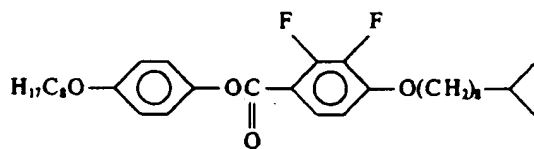
Beispiel 14



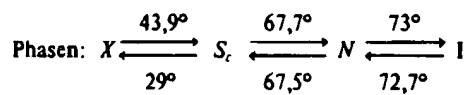
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(2-octylthio-pyrimidin-5-yl)phenyl]ester



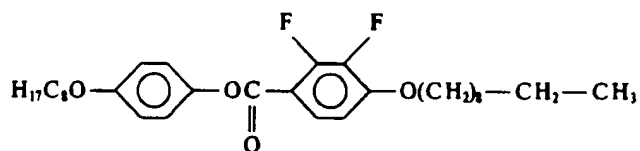
Beispiel 15



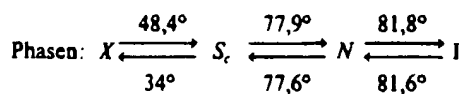
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure-(4-octyloxy)-phenylester



Vergleichsbeispiel

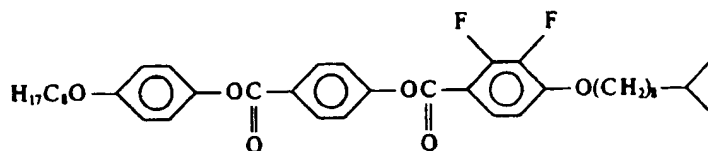


4-Octyloxy-2,3-difluor-benzoesäure-(4-decyloxy)-phenylester

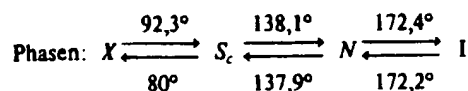


Die erfindungsgemäße Verbindung aus Beispiel 15 weist einen um etwa 5 Grad niedrigeren Schmelzpunkt auf als die Vergleichsverbindung. Der Ersatz einer Ethylgruppe durch einen Cyclopropylrest führt zu dieser für praktische Anwendungen günstigen Schmelzpunktniedrigung.

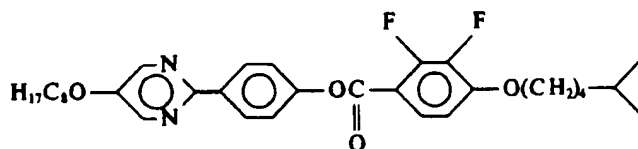
Beispiel 16



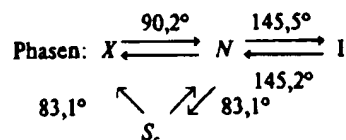
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(4-octyloxy-benzoyloxy)phenyl]ester



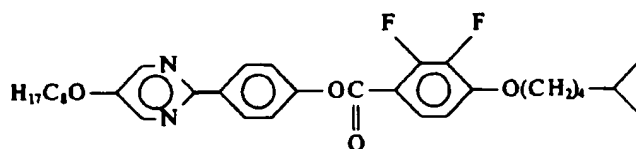
Beispiel 17



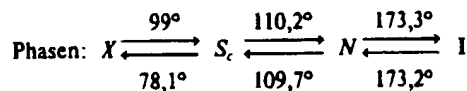
4-(6-Cyclopropylbutyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-octyloxy-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



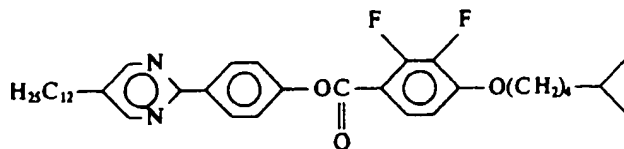
Beispiel 18



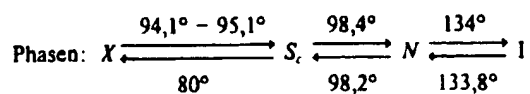
4-(4-Cyclopropylbutyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-octyloxy-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



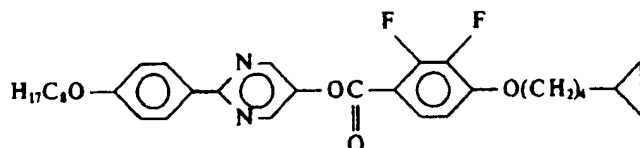
Beispiel 19



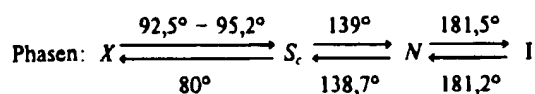
4-(4-Cyclopropylbutyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-dodecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



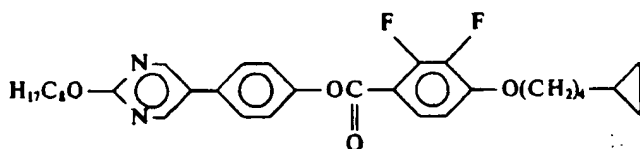
Beispiel 20



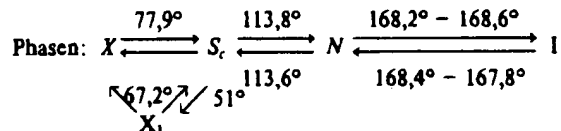
4-(4-Cyclopropylbutyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[2-(4-octyloxyphenyl)pyrimidin-5-yl]ester



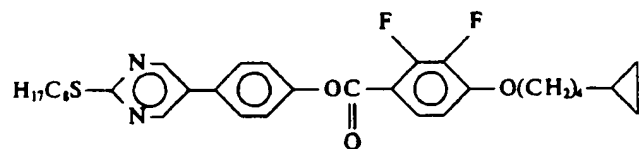
Beispiel 21



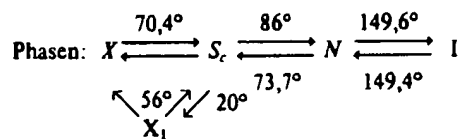
4-(4-Cyclopropylbutyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(2-octyloxy-pyrimidin-5-yl)phenyl]ester



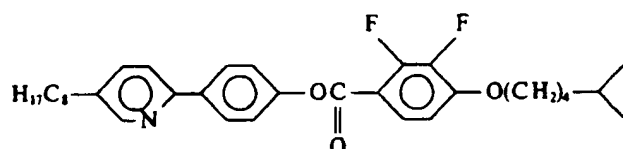
Beispiel 22



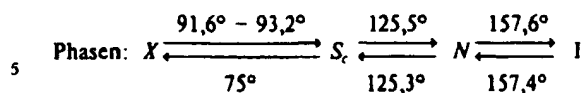
4-(4-Cyclopropylbutyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(2-octylthio-pyrimidin-5-yl)phenyl]ester



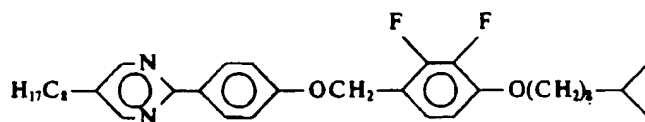
Beispiel 23



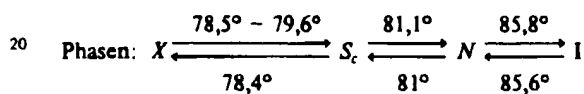
4-(4-Cyclopropylbutyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-octyl-pyridin-2-yl)phenyl]ester



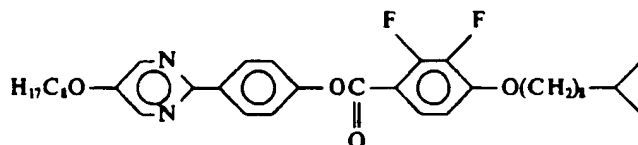
Beispiel 24



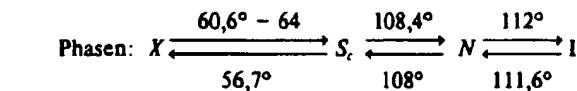
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-octyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



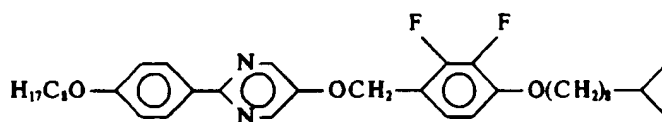
Beispiel 25



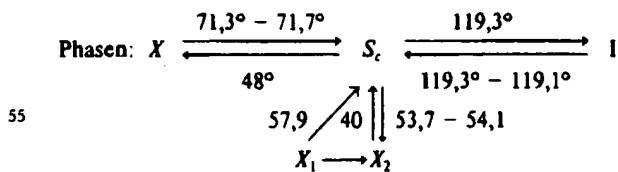
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzoesäure[4-(5-octyloxy-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester



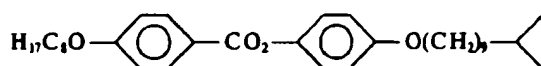
Beispiel 26



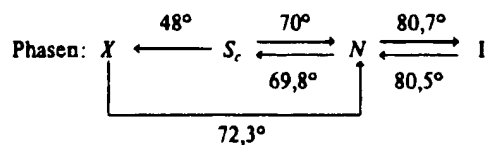
4-(8-Cyclopropyloctyloxy)-2,3-difluor-benzyl[2-(4-octyloxyphenyl)pyrimidin-5-yl]ether



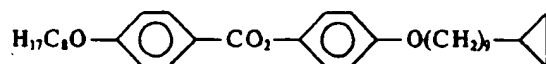
Beispiel 27



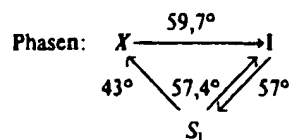
9-Cyclopropylnonyl-[4-(4-octyloxy-benzyloxy)phenyl]-ether



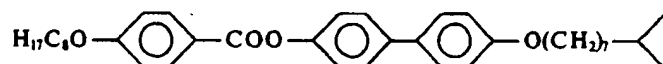
Beispiel 28



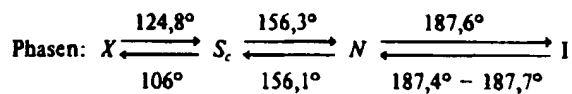
9-Cyclopropylnonyl-[4-(4-octyloxy-benzoyloxy)-benzoesäure]-ester



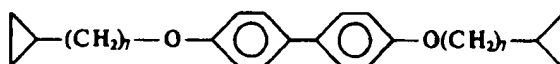
Beispiel 29



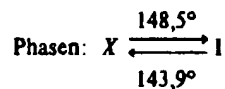
7-Cyclopropylheptyloxy[4'-(4-octyloxy-benzoyloxy)biphenyl-4-yl]



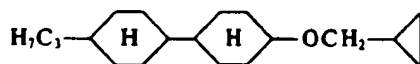
Beispiel 30



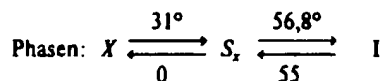
4,4'-Bis-(7-cyclopropylheptyloxy)-1,1'-biphenyl



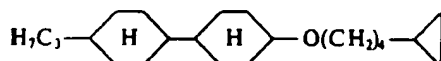
Beispiel 31



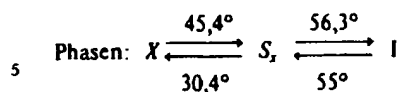
trans-4-(Cyclopropylmethyl)oxy-cyclohexyl-trans-4-propylcyclohexan

extrap. Klärpunkt $\sim 5^\circ\text{C}$

Beispiel 32

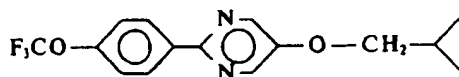


trans-4-(4-Cyclopropylbutyl)oxy-cyclohexyl-trans-4-propylcyclohexan

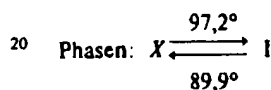


extrap. Klärpunkt $\sim 5^\circ\text{C}$

Beispiel 33

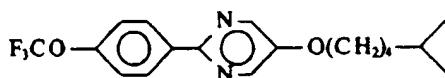


5-Cyclopropylmethoxy-2-(4-trifluoromethoxy-phenyl)-pyrimidin

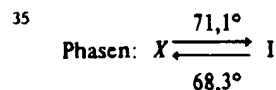


Der aus einer Mischung extrapolierte Klärpunkt liegt bei 5°C .

Beispiel 34



5-(4-Cyclopropylbutyl)oxy-2-(4-trifluoromethoxy-phenyl)-pyrimidin



40 Der aus einer Mischung extrapolierte Klärpunkt liegt bei 25°C .

Beispiel 35

45 Eine binäre Mischung bestehend aus:
4-Octyloxybenzoesäure-(4-hexyloxy)-phenylester 65 Mol-% und 4-(8-Cyclopropyloxytyloxy)-2,3-difluorbenzoesäure-(4-octyloxy)-phenylester (Beispiel 15) 35 Mol-% zeigt folgende Phasensequenz:

Phasen: $X_{34} \quad S_{c63} \quad N_{76} \quad I$

Vergleichsmischung

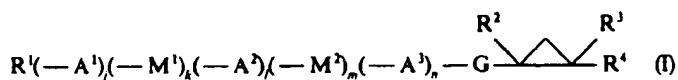
4-Octyloxy-benzoesäure-(4-hexyloxy)-phenylester 65 Mol-%
4-Decyloxy-2,3-difluor-benzoesäure-(4-octyloxy)-phenylester 35 Mol-%

55 Phasen: $X_{37} \quad S_{c69} \quad N_{81} \quad I$

60 Ein Vergleich der Mischung zeigt, daß die erfindungsgemäße Mischung einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweist als die Vergleichsmischung. Die Cyclopropyl-Komponente ist daher für die praktische Anwendung besonders geeignet.

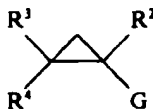
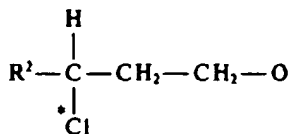
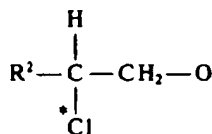
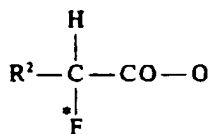
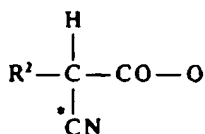
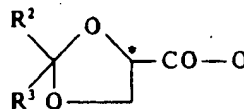
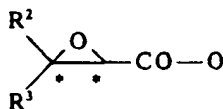
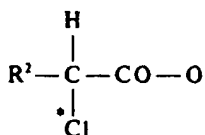
Patentansprüche

1. Cyclopropylalkyl- oder -alkenylverbindung der allgemeinen Formel (I)



in der bedeuten:

R^1 geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht-benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ersetzt sein können und wobei auch H durch F ersetzt sein kann, oder einer der nachfolgenden Reste



CN OCF_3 OCF_2H F CF_3

A^1, A^2, A^3 gleich oder verschieden unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 Halogenatomen substituiertes 1,4-Phenyl, unsubstituiertes oder in 1 oder 4 Stellung mit CN substituiertes 1,4-Cyclohexylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl

M^1, M^2 gleich oder verschieden $\text{CO}-\text{O}$, $\text{O}-\text{CO}$, $\text{CO}-\text{S}$, $\text{S}-\text{CO}$, CH_2-O , $\text{O}-\text{CH}_2$, $\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2-CH_2 oder eine Einfachbindung

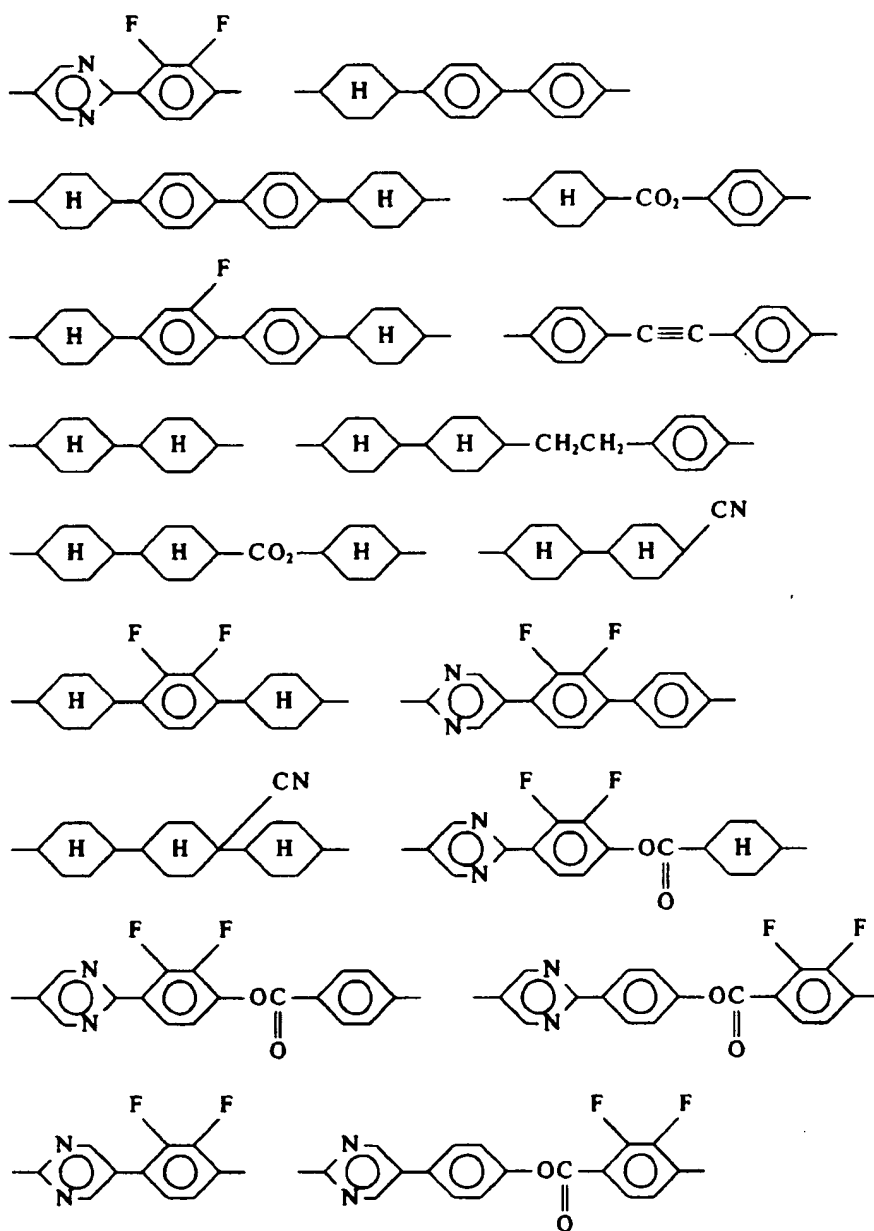
G geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, bei dem auch eine oder zwei nichtbenachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{S}-$ ersetzt sein können

R^2, R^3, R^4 H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, bei dem auch eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein kann

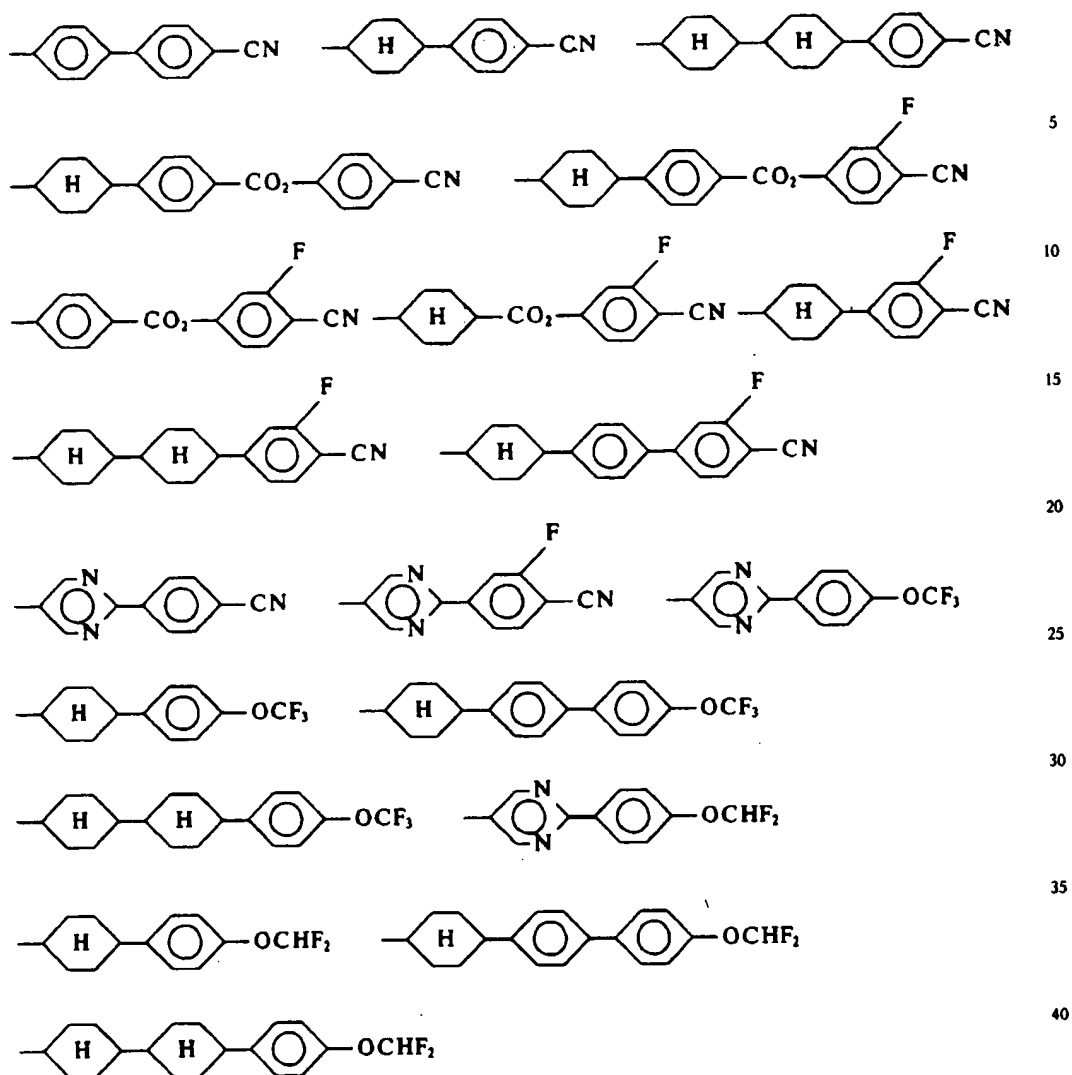
k, m Null oder 1

j, l, n Null, 1 oder 2.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) die Gruppierung $(-A^1)_j(-M^1)_k(-A^2)_l(-M^2)_m(-A^3)_n-$ bedeutet:



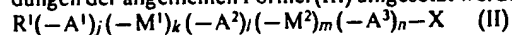
3. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) die Gruppierung $R^1(-A^1)_j(-M^1)_k(-A^2)_l(-M^2)_m(-A^3)_n$ bedeutet:



4. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) A¹, A² und A³ folgende Bedeutung haben:

A¹, A², A³ gleich oder verschieden mit 1 oder 2 Fluoratomen substituiertes 1,4-Phenylen, unsubstituiertes 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl.

5. Verfahren zur Herstellung der Cyclopropylalkyl- oder -alkenylverbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß mesogene monofunktionell-reaktionsfähige Grundkörper der allgemeinen Formel (II) mit monofunktionell-reaktionsfähigen Cyclopropylalkyl-Verbindungen der allgemeinen Formel (III) umgesetzt werden,



wobei X OH, O-Alkali, COOH oder COO-Alkali und Y bei der Reaktion abgehende Substituenten wie H, OH, Alkali, Halogen, Toluolsulfonyloxy oder Methylsulfonyloxy bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung der Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, 2 oder 3 durch eine Simmons-Smith-Reaktion ausgehend von Olefinen.

7. Verwendung der Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, 2 oder 3 als Komponente in Flüssigkristallmischungen.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung nematisch ist.

9. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung smektisch,

insbesondere chiral-smektisch, bevorzugt ferroelektrisch ist.

10. Flüssigkristalline Mischung enthaltend mindestens einen Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, 2 oder 3.

11. Elektrooptisches Bauteil enthaltend eine flüssigkristalline Mischung nach Anspruch 10.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)